

低偏压分子电子器件的电导规律

张振华,李巧华

(长沙理工大学物理与电子科学学院,湖南长沙 410114)

摘 要: 采用简化的对称势垒连续隧穿模型模拟复合分子线电子器件低偏压下电子隧穿过程,并由电子透射谱随垒宽、垒距、垒高及电子有效质量的变化规律推断低偏压下分子器件的电导规律. 结果发现:随着势垒增宽或增高,分子器件的低偏压电导 G 明显变小;但是随着垒距或电子有效质量增大,则分子器件的低偏压电导 G 反而变大. 这表明可以通过适当的控制方式(如改变复合分子组成、构型等)来修改分子电子器件的低偏压输运性质.

关键词: 分子器件; 对称势垒模型; 电子透射谱; 低偏压电导

中图分类号: TN6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2009) 11-2448-04

Patterns of the Low-Bias Conductance of A Molecular Device

ZHANG Zhen-hua, LI Qiao-hua

(School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract: The electronic tunneling process in a molecular device consisting of a composite symmetric multiple potential barriers in series is modeled by a simplified successive tunneling model. Patterns of the low-bias conductance of a molecule are inferred by the changing patterns of electronic transmission spectra with variations of the width, height of the barrier, the distance of the two neighboring barriers, and the efficient mass of electron. It is found that the low-bias conductance of a molecule decreases remarkably with an increase in either the width or height of a barrier, instead the low-bias conductance of a molecule increases substantially with an increase in either the distance of the two neighboring barriers or the efficient mass of electron. The results presented here suggest that the transport behaviors of molecular electronic devices under a low bias can be greatly modified in a controlled way (for example, altering the constituents or/and configurations of a composite molecule).

Key words: molecular device; symmetric potential barrier model; electronic transmission spectrum; low-biased conductance

1 引言

随着硅基电子学长足的发展,器件的几何尺度按照 Moore 定律不断减小,按照微电子技术越来越小的发展思路,就不可避免地会受到量子效应和加工技术的限制,这就是所谓的物理极限问题,为突破由于器件“自上而下”带来的这一物理极限,研究者们正按照“自下而上”的思路致力于分子纳米电子学的研究^[1~6],以寻求电子学发展的新契机.

分子电子器件可视为分子线嵌入两金属电极之间所构成.为实现某种特定功能,有机分子线大多采用复合分子,即设计为由多个导电性能优良的共轭分子作为活性单元(active units)通过导电性能较差的绝缘部分(如烷烃链-alkane chain)连接而成^[7~9].从势的分布角度来看,分子线的左右端基与左右金属表面构成两个界面势垒,每个活性单元构成一个势阱,而活性单元之间的

绝缘部分构成分子器件内部势垒.所以在偏压的作用下分子器件的电子输运过程可以看作是电子在多势垒之间的连续隧穿过程.

本论文我们拟采用一简化模型,即以多势垒连续隧穿模型模拟由两个活性单元构成的分子器件的隧穿过程,推导电子透射谱的解析表达式,探讨垒宽、垒距、垒高及电子有效质量等与透射系数的关系,由此推断分子器件低偏压分子器件的电导规律.

2 电子透射系数

图 1 所示为低偏压下分子电子器件势分布的简化模型,在这里我们假设分子器件各活性单元的电子输运都是 n 型的,其 Fermi 能级构成势阱的底,在低偏压下(约定偏压 $0.1V$)时,假设分子的各活性单元的 Fermi 能级与电极的 Fermi 能级相同.为简单计,同时我们假设这三个势垒的垒高、垒宽、垒距完全相同(对称势垒,

收稿日期:2008-09-20;修回日期:2008-12-08

基金项目:国家自然科学基金(No. 60771059);湖南省教育厅科技重点项目(No. 08A005);长沙理工大学重点学科建设项目

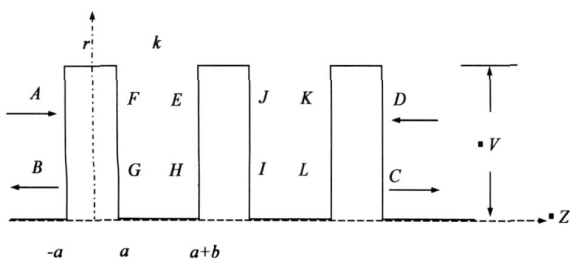


图1 低偏压下分子电子器件势分布的简化模型

即忽略偏压下势垒倾斜,即设三个对称势垒的垒宽都为 $2a$, 垒距都为 b , 垒高都为 V , 在整个隧穿过程中电子的有效质量都为 m^* . 左右势垒的两边及势阱内的势能设为零.

现在考虑在导带中有一个电子, 从左边射向势垒. 采用单一能带有效质量模型系统的波函数来描述电子的运动, 即 Z (垂直于势垒) 方向的定态方程满足

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^*(z)} \frac{\partial}{\partial z} + V_{eff}(z) \right] \psi(z) = E \psi(z) \quad (1)$$

对于第一个势垒, 将波函数设为

$$\psi(z) = \begin{cases} Ae^{ikz} + Be^{-ikz}, & z < -a \\ Ae^z + Be^{-z}, & -a < z < a \\ Ge^{ikz} + Fe^{-ikz}, & z > a \end{cases} \quad (2)$$

式中 $k = \frac{\sqrt{2m^*E}}{\hbar}, \quad k = \frac{\sqrt{2m^*(V-E)}}{\hbar}$

系数 A, B 分是为势垒左边的入射波和反射波的波幅, 同样, 系数 G, F 分别为右边的出射波和入射波波幅. E 为入射电子的能量. 由波函数的标准条件, 可得到如下矩阵方程

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G \\ F \end{bmatrix} \quad (3)$$

式中 $M_{11} = \left(\frac{ik+}{2ik}\right) \left(\frac{ik+}{2}\right) e^{2(ik-a)a} - \left(\frac{ik-}{2ik}\right) \left(\frac{ik-}{2}\right) e^{2(ik+a)a}$
 $= \left[\cosh(2a) - \frac{i}{2} \left(\frac{k^2-}{k}\right) \sinh(2a) \right] e^{i2ka} \quad (4)$

$$M_{21} = \left(\frac{ik-}{2ik}\right) \left(\frac{ik+}{2}\right) e^{-2a} - \left(\frac{ik+}{2ik}\right) \left(\frac{ik-}{2}\right) e^{2a}$$

$$= -\frac{i}{2} \left(\frac{k^2+}{k}\right) \sinh(2a) \quad (5)$$

$$M_{22} = M_{11}^*, M_{12} = M_{21}^* \quad (6)$$

对于对称三势垒结构, 利用传输矩阵方法可确定左边入射波幅 A 、反射 B 波幅与右边入射波幅 D 、反射波幅 C 间的关系为

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = M_L \times M_W \times M_X \times M_W \times M_R \times \begin{bmatrix} D \\ C \end{bmatrix} \quad (7)$$

其中

$$M_W = \begin{bmatrix} e^{-ikb} & 0 \\ 0 & e^{ikb} \end{bmatrix} \quad (8)$$

为两个势垒间的传输矩阵. 设

$$T = M_L \times M_W \times M_X$$

$$= \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e^{-ikb} & 0 \\ 0 & e^{ikb} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} \\ X_{21} & X_{22} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} L_{11} e^{-ikb} & L_{12} e^{ikb} \\ L_{21} e^{-ikb} & L_{22} e^{ikb} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} \\ X_{21} & X_{22} \end{bmatrix} \quad (9)$$

则 T 中的矩阵元为

$$T_{11} = L_{11} X_{11} e^{-ikb} + L_{12} X_{21} e^{ikb} \quad (10)$$

$$T_{12} = L_{11} X_{12} e^{-ikb} + L_{12} X_{22} e^{ikb} \quad (11)$$

设 $T = T \times M_W \times M_R$

$$= \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e^{-ikb} & 0 \\ 0 & e^{ikb} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{bmatrix} \quad (12)$$

那么 T 中的矩阵元为

$$T_{11} = \left(L_{11} X_{11} e^{-ikb} + L_{11} X_{21} e^{ikb} \right) e^{-ikb} R_{11}$$

$$+ \left(L_{11} X_{12} e^{-ikb} + L_{12} X_{22} e^{ikb} \right) e^{ikb} R_{21} \quad (13)$$

由于三个势垒的垒高、垒宽以及垒距都是一样的, 因此有

$$L_{11} = X_{11} = R_{11} = M_{11}, L_{12} = X_{12} = R_{12} = M_{12} \quad (14)$$

各矩阵元同样满足复共轭关系

$$L_{11} = L_{22}^*, L_{12} = L_{21}^*, X_{11} = X_{22}^*, X_{12} = X_{21}^*,$$

$$R_{11} = R_{22}^*, R_{12} = R_{21}^* \quad (15)$$

将式(3)中的传输矩阵元写成复数指数的形式

$$M_{11} = m_{11} e^i \quad (16)$$

其中 $m_{11} = \sqrt{\cosh^2(2a) + \left(\frac{k^2-}{2k}\right)^2 \sinh^2(2a)}$
 $= -\arctg\left[\left(\frac{k^2-}{2k}\right) \tgh(2a)\right] + 2ka \quad (17)$

将式(14), (15), (16)和(17)代入式(13), 取模后再平方, 有

$$|T_{11}|^2 = \left| \left(m_{11}^2 e^{i(2-2kb)} + |M_{21}|^2 e^{ikb} \right) e^{-ikb} m_{11} e^i \right.$$

$$\left. + \left(m_{11} M_{21}^* e^{i(-kb)} + M_{11}^* M_{21} e^{ikb} \right) e^{ikb} M_{21} \right|^2$$

$$= |m_{11}|^2 |M_{21}|^2 + 4 |m_{11}|^2 |M_{21}|^4$$

$$\left[\cos(2-2kb) + 1 \right] + 2 |m_{11}|^4 |M_{21}|^2$$

$$\left[\cos(4-4kb) + \cos(2-2kb) \right] \quad (18)$$

其中

$$|M_{21}|^2 = |m_{11}|^4 + |M_{21}|^4 + 2 |m_{11}|^2 |M_{21}|^4 \cos(2-2kb) \quad (19)$$

所以有 $\frac{1}{|M_{21}|^2} = \frac{T_1^2}{T_1^2 + 4R_1 \cos^2(kb)}$ (20)

其中 $T_1 = \frac{1}{|M_{11}|^2} = \frac{1}{|m_{11}|^2}, R_1 = \frac{|M_{21}|^2}{|M_{11}|^2}$ (21)

最后有

$$\begin{aligned} |T_{11}|^2 &= |m_{11}|^2 |M_{T11}|^2 + 8 |m_{11}|^2 |M_{21}|^4 \cos(kb -) \\ &\quad + 2 |m_{11}|^4 |M_{21}|^2 [\cos(2kb - 2) + 1] \\ &\quad \cdot [2\cos(2kb -) - 1] \\ &= \frac{1}{T_1^3} \left(T_1^2 + 4R_1 \cos^2(kb -) \right) \\ &\quad + \frac{1}{T_1^3} 8R_1 \cos^2(kb -) R_1^2 \\ &\quad + \frac{4}{T_1^3} R_1 \cos^2(kb -) [4\cos^2(kb -) - 3] \quad (22) \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad \cos^2(kb -) = l \quad (23)$$

$$\text{所以} |T_{11}|^2 = \frac{1}{T_1^3} [T_1^2 + 4R_1 l + 8R_1^2 l + 4R_1 l(4l - 3)] \quad (24)$$

令势垒右边的入射波幅 $D = 0$, 根据透射系数的定义透射系数表达式为

$$T(E) = \frac{1}{|T_{11}|^2} = T_1^3 [T_1^2 - 8R_1 l + 8R_1^2 l + 16R_1 l^2]^{-1} \quad (25)$$

$$\text{其中} \quad T_1 = \left[1 + \left(\frac{k^2 + }{2k} \right) \sinh^2(2g) \right]^{-1} \quad (26)$$

从式(21), (4) 及(5), 可得

$$R_1 = 1 - T_1 \quad (27)$$

3 电子透射的电导规律

当分子器件两电极施加偏压后, 由于静电势的作用使两电极的 Fermi 能级相对分子的 Fermi 能级上、下移动而形成“偏压窗”(bias window), 分子器件的导电性质则由“偏压窗”内的电子透射谱所决定. 在低偏压(取定偏压 $V = 0.1V$) 下, 其低温电导按 Landauer 公式^[10]有

$$G = \frac{\mu_L}{\mu_R} T(E) dE, \text{ 其中 } \mu_L, \mu_R \text{ 分别为左、右电极的 Fermi 能级.}$$

按照我们前面提出的假设, 即认为电子输运是 n 型的, 此时有 $G = \frac{\mu_L}{0} T(E) dE$ 且 $\mu_L = V/2$. 所以, 分子器件的电子透射的电导完全由 $E = 0$ 、 $E = 0.05eV$ 及透射谱曲线三者围成的面积所决定.

我们利用求出的透射系数的表达式即式(25), 绘出 T/E 图形(透射谱), 讨论透射系数与垒距、垒宽、垒高、电子有效质量的关系.

在图 2 中, 我们给定势垒的垒距、垒高、电子有效质量为一常数, 考察透射系数随垒宽 a 的变化规律. 从图 2 可见, 当电子的能量为某些值时, 透射系数达到 1, 且有明显的能隙. 随着垒宽的增加, 能隙增大, 且透射谱曲线向右移动, 共振峰变得尖细. 同时由 $E = 0$ 、 $E = \mu_L = 0.05eV$ 及透射谱曲线三者围成的面积变小(为视觉清楚, 我们填充了 $a = 2nm$ 时透射谱曲线下的面积), 这

意味着随着垒宽的增加, 分子器件的低偏压电导 G 明显减小. 当 $a = 2nm$ 时, 分子器件的低偏压电导 G 几乎趋于 0.

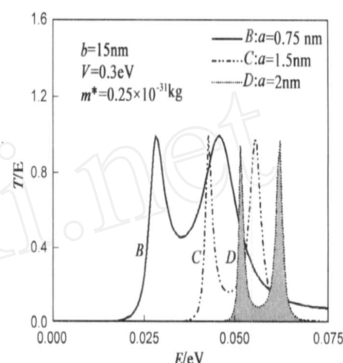


图2 透射系数随能量及垒宽 a 的变化曲线

在图 3 中, 我们给定势垒的垒距、垒宽、电子有效质量为一常数, 考察透射系数随垒高 V 的变化规律. 从图 3, 我们也能清楚地看到共振峰及能隙. 随着垒高的增加, 能隙增大, 且透射谱曲线向右移动, 共振峰变得尖细. 同时由 $E = 0$ 、 $E = 0.05eV$ 及透射谱曲线三者围成的面积变小(为视觉清楚, 我们填充了 $V = 0.362eV$ 时透射谱曲线下的面积), 这意味着随着垒高的增加, 分子器件的低偏压电导 G 明显减小.

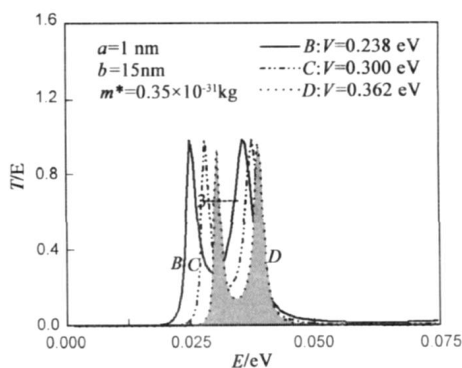


图3 透射系数随能量及垒高 V 的变化曲线

在图 4 中, 我们给定势垒的垒宽、垒高、电子有效质量为一常数, 考察透射系数随垒距 b 的变化规律. 我们能看到随着垒距的增加, 能隙变小, 且透射谱曲线向左

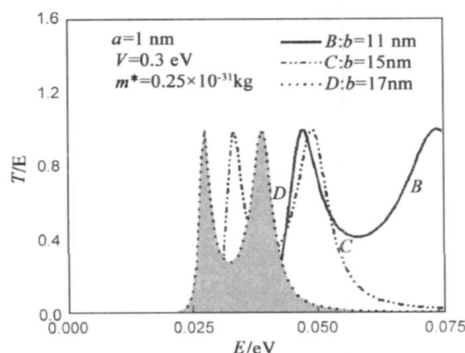


图4 透射系数随能量及垒距的变化曲线

移动,共振峰变得尖细,这是因为随着垒距的增加,研究系统的能级间距变小.同时由 $E=0$ 、 $E=0.05\text{eV}$ 及透射谱曲线三者围成的面积变大(为视觉清楚,我们填充了 $b=17\text{nm}$ 时透射谱曲线下的面积),这意味着随着垒距的增加,分子器件的低偏压电导 G 明显变大.

电子通过分子线连续隧穿时,会受到其它电子和原子势的作用,这种作用归入电子的有效质量之中.在图 5 中,我们给定垒宽、垒距、垒高为一常数,考察透射系数随电子有效质量 m 的变化规律.随着电子有效质量的增加,能隙变小,且透射谱曲线向左移动,共振峰变得尖细,这是因为随着电子有效质量的增加,研究系统的能级间距变小.同时由 $E=0$ 、 $E=0.05\text{eV}$ 及透射谱曲线三者围成的面积变大(为视觉清楚,我们填充了 $m=0.35\times 10^{-31}\text{kg}$ 时透射谱曲线下的面积),这意味着随着电子有效质量的增加,分子器件的低偏压电导 G 明显变大.

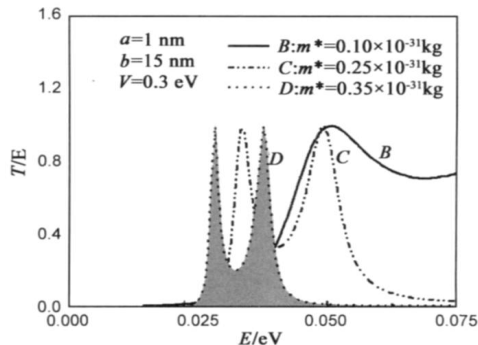


图5 透射谱随能量及电子有效质量的变化曲线

4 结论

本论文采用简化的对称多势垒连续隧穿模型模拟低偏压下复合分子器件的电子隧穿过程,并假设分子器件的每个活性单元的电子输运都是 n 型的,其 Fermi 能级构成势阱的底,由此推导出电子透射谱的解析表达式,同时由电子透射谱随垒宽、垒距、垒高及电子有效质量的变化规律推断分子器件低偏压分子器件的电导规律.结果发现:随着势垒增宽或增高,分子器件的低偏压电导 G 明显变小;但是随着垒距或电子有效质量增大,则分子器件的低偏压电导 G 反而变大.这表明可以通过适当的控制方式(如改变复合分子组成、构型等)来修改分子电子器件的低偏压输运性质.当然,低偏压作用下的实际分子器件内部的空间势的分布,比我们提出的多势垒连续隧穿的理想模型要复杂,特别是考虑分子器件内部不同区域的电荷集聚效应.但是,我们的模型是基于目前大多数分子器件所用的分子线的结构特点(活性单元+绝缘部分)而提出的,对于直观、直接地了解和理解分子器件内部的电子过程及相关物理量有重要意义.

参考文献:

- [1] Long M Q, Chen K Q, Wang L L. Negative differential resistance induced by intermolecular interaction in a bimolecular device[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 91(23): 233512-1 - 233512-3.
- [2] Tang L M, Wang L L, Chen K Q, et al. Coupling effect on phonon thermal transport in a double-stub quantum wire[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(16): 163505-1 - 163505-3.
- [3] Li X F, Chen K Q, Wang L L, et al. Effect of length and size of heterojunction on the transport properties of carbon nanotube devices[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 91(13): 133511-1 - 133511-3.
- [4] Zhang Z H, Yang Z, Yuan J, Qiu M. First-principles investigation of the asymmetric contact effect on current-voltage characteristics of a molecular device[J]. J. Chem. Phys., 2008, 128(4): 044711-1 - 044711-5.
- [5] Zhang Z H, Yang Z, Yuan J, et al. First-principles investigation on electronics characteristics of benzene derivatives with different side groups[J]. J. Chem. Phys., 2008, 129(9): 094702-1 - 094702-6.
- [6] Farajian A A, Belosludov R V, Mizuseki H, et al. Gate-induced switching and negative differential resistance in a single-molecule transistor: Emergence of fixed and shifting states with molecular length[J]. J. Chem. Phys., 2007, 127(2): 024901-1 - 024901-5.
- [7] Taylor J, Brandbyge M, Stokbro K. Conductance switching in a molecular device: The role of side groups and intermolecular interactions[J]. Phys. Rev. B, 2003, 68(12): 121101-1 - 121101-4.
- [8] Reichert J, Ochs R, Bechmann D, et al. Driving current through single organic molecules[J]. Phys. Rev. Lett., 2002, 88(17): 176804-1 - 176804-4.
- [9] Hu W, Jiang J, Nakashima H, Luo Yi. Electron transport in self-assembled polymer molecular junctions [J]. Phys. Rev. Lett., 2006(2), 96: 027801-1 - 027801-4.
- [10] Datta S. Electronic Transport in Mesoscopic Systems [M]. United Kingdom: Cambridge University Press, 1995. 86 - 97.

作者简介:



张振华 男, 1961 年出生于湖南, 博士, 教授. 1988 年获北京师范大学硕士学位, 2003 年获湖南大学博士学位, 2004 - 2006 年在复旦大学从事博士后研究工作. 现任湖南省物理学会常务理事, 长沙理工大学纳米结构及纳米器件研究所所长, 长沙理工大学物理与电子科学学院副院长, 主要研究方向: 碳纳米管电子学及应用; 有机分子电子器件. E-mail: cscuzh@163.com

李巧华 男, 1984 年出生于四川, 2007 年在长沙理工大学物理与电子科学学院获物理学学士学位, 现在贵州大学理学院电子科学系攻读微电子学与固体电子学硕士学位. 研究方向: 功能材料与器件. E-mail: lqchangsha@163.com